



鋼溶接部の組織形成と制御

小関 敏彦*

Microstructure Development and Control in Steel Welds

Toshihiko KOSEKI

Synopsis : In welded structures, welds are required to have performances equivalent to base metals in wrought and annealed conditions. To achieve the performance required, various microstructure controls have been developed and applied for steel weld metals and heat-affected zone to minimize the coarse, heterogeneous and brittle structures. In this article, these microstructure controls are reviewed with a particular emphasis on the toughness of carbon-manganese and low-alloy steel welds. The control of inclusions and the optimization of steel compositions for the improved microstructure refinement are discussed, since the refinement of weld microstructure has been achieved by the inclusion-assisted grain refinement of prior austenite and the enhancement of intra-granular ferrite formation. The discussions are extended to the role of inclusions as pinning particles and as preferential nucleation sites of ferrite, which is important for further improvement of the technology. Toughness degradation due to martensite-austenite constituent in welds is also referred. Current understandings of the microstructure controls in carbon-manganese and low-alloy steels welds and issues to be solved are summarized.

Key words: welding; low alloy steel; low carbon steel; toughness; inclusion; phase transformation.

1. 緒言

鋼構造物の多くは溶融溶接によって建造や組み立てがなされ、そしてその溶接部の多くは、溶接凝固まま、あるいは溶接の熱サイクルによって熱影響を受けたままで実使用に供される。したがってそのような溶接ままの状態、加工熱処理によって造り込まれた鋼材（母材）と同等の性能をいかに確保するかが鋼構造物の安全性や信頼性の鍵であり、また、溶接構造用鋼とその溶接技術を開発する上で最も重要な課題である。特に近年、鋼構造物の大型化や高性能化、あるいは軽量化や構造の合理化に向けて高強度鋼の適用が拡大する一方で、構造物への安全性の要求もいっそう強まり、なおかつ建造や施工の低コスト化・効率向上の観点から溶接の大入熱化や予熱フリー化の要求も増えている^{1,2)}。それらはすべて溶接部の性能が確保された上で成り立つものであり、それゆえ、溶接部の性能に関する関心と重要性はますます高まっているといえるが、同時に、様々な制約や要求を満たしつつ溶接部性能を達成しなければならず、それに伴い技術的難度も高まってきた。

組織制御的な配慮をしない溶接部が母材より特性的に劣る主要因は、溶接の熱サイクルによって生じる組織の不均質、粗大化、脆化相の生成である。その最も典型的な例は韌性である。組織の不均質、粗大化、脆化相はいずれも局所破壊応力を低下させ³⁾、それらを含む組織が低韌性になるのは明らかである。鋼材の熱影響部（Heat Affected Zone、

以後HAZ）の組織形成は、1回（1パス）の熱サイクルでも、溶接法や板厚、入熱、溶融線からの距離などによって多様であるが、加えて厚手部材で用いられる多層多パスの溶接では2パス目以降の多重熱サイクルによって組織形成はさらに多様化する⁴⁾。溶融・凝固から組織形成がスタートする溶接金属の場合は、これに初期条件として、凝固偏析や熱流方向に伸張する凝固粗大粒、溶融プール中で形成される介在物の影響が加わる^{5,6)}。このような多様な組織形成の中から、韌性劣化をもたらす組織の不均質化、粗大化、脆化相が発現し、それによって溶接部全体の韌性が支配され律速される。韌性のほかにも、耐食性や耐熱特性、延性などの低下、HAZ軟化や強度マッチングの問題など、鋼種やその適用先ごとに溶接部の特性の課題は様々であるが、いずれも溶接部の組織形成に密接に関係する。

したがって、溶接構造物全体の真の性能向上には、それぞれの特性劣化につながる溶接部の組織因子を抽出して、その制御をすることが不可欠である。実際、これまで多くの溶接構造用鋼とその溶接技術の開発が、まさにこの視点から進められてきた⁷⁾。今後とも、建築や土木、エネルギー関連や輸送・交通に関わる鋼構造など、様々な社会基盤が溶接鋼構造によることは疑いなく、それらの安全性や信頼性、高性能化、さらに多様化や経済性などに向けて、同様の視点からの継続的な進化が必要である。同時に、その進化は、例えば、これまで創出された“微細介在物を利用したメタラジー”⁸⁾のような次の新たな局面を切り拓く可

能性もある。本稿ではこのような背景から、これまでの鋼溶接部の組織制御技術について概括し、現状の課題について考察を行う。鋼溶接部の組織制御研究の全容は、鋼の成分系や用途ごとに多岐に亘るので、ここでは組織と特性の関係が最も密接で、かつ実用的に常に問題となる靱性を中心に、以下、溶接部の組織制御について述べる。

2. 粗粒部における脆化組織の形成と改善

鋼材HAZにおいて最も低靱性となるのは、加熱・逆変態によって生じたオーステナイト(γ)粒が粗大化する溶融線近傍の領域 (Coarse Grained HAZ, 以後CGHAZ) である⁷⁾。また、多パス溶接の場合は、このCGHAZが2パス目以降で二相域に再加熱され (Intercritically reheated Coarse Grained HAZ, 以後ICCGHAZ), 局所的な脆化領域 (Local Brittle Zone, 以後LBZ) を形成する⁴⁾。

CGHAZの γ 粒粗大化は、溶接入熱量の増加に伴い高温滞留時間が長くなり顕在化する。特にHT490~590鋼クラスでは、様々な適用分野で入熱 $10^5 \sim 10^6$ J/cmレベルの大入熱溶接がしばしば要求され、その場合、溶融線近傍の γ 粒は、組織的な制御がなければ数100~1000 μm にも成長する。溶融線のごく直近では加熱時に γ/δ 変態が予想されるが、HAZの γ 粒に及ぼすこの変態の影響は十分検討されていない。また、溶接金属は δ 凝固からスタートして包晶変態を経て γ 粒を形成するが、熱源方向へ向けて凝固粒のgrain selectionも手伝って、いっそう粗大化する⁶⁾。その粗大化した γ から、鋼あるいは溶接金属の組成と冷却速度に応じて変態組織の形成が進むが、HT490~590鋼クラスでは、Fig. 1(a)および(b)⁹⁾に模式的に示すように、Widmanstättenフェライト (以後、Widmanstätten α) や上部ベイナイトが変態生成する。 γ 粒の粗大化に伴い、それらのユニット (パッケージ) サイズも大型化し¹⁰⁾、また、粒界フェライト (以後、粒界 α) も γ 粒が粗大化して粒界が直線化するほど粒界に沿って粗大化する¹¹⁾。それゆえ鋼材 (α サイズ: 10~30 μm 程度¹²⁾) と比較すると、組織的な制御のない溶接部における有効結晶粒径は1桁以上大きく、これが破壊時に粗大な破面単位を形成して靱性を著しく低下させる¹³⁾。さらに、粒界 α は相対的に歪が集中しやすくへき開破壊しやすいとともに³⁾、粒界 α 周辺に形成される擬似パーライトもまた脆性破壊の起点となる¹⁴⁾。一方、Widmanstätten α や上部ベイナイトでは、ラス間に生成する炭化物や島状マルテンサイト (Martensite-Austenite constituent, 以後M-A) も破壊起点として脆性破壊を促進する^{4, 15-17)}。起点に関しては、M-Aより、粗大なWidmanstätten α や上部ベイナイト自身が亀裂発生要因との報告もある¹⁸⁾。いずれにしても、HT490~590鋼クラスの溶接部に典型的に見られるこれらの粗い変態組織の形成は、破壊の発生、伝播の両方から有害であり、溶接入熱の

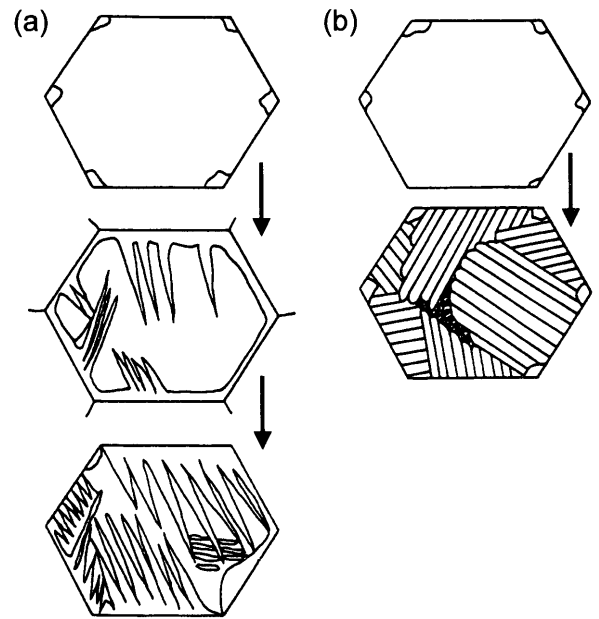


Fig. 1. Transformation sequence illustrating the development of (a) sideplate structure and (b) upper bainite structure.⁹⁾

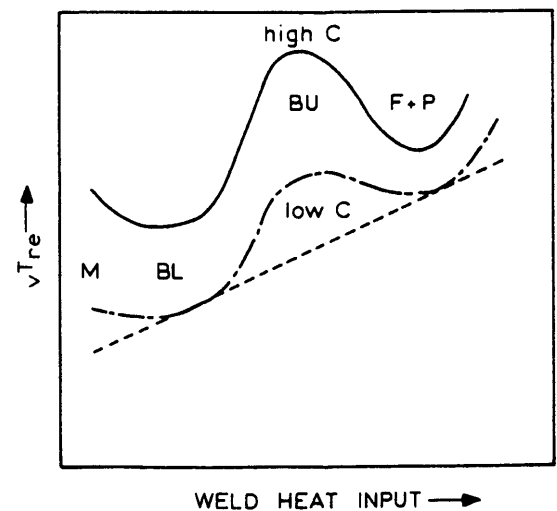


Fig. 2. Schematic diagram showing relationship between weld microstructure and toughness: M martensite, BL lower bainite, BU upper bainite, F+P ferrite and pearlite and v_{Tre} transition temperature of absorbed energy.^{19,20)}

増加に伴い、Fig. 2^{19,20)}に模式的に示されるように、溶接部の靱性を著しく低下させる。

したがってその抜本的な改善には、粗大 γ から生成する変態組織の微細化と方位ランダム化、あるいは、 γ 粒の成長そのものの抑制が必要である。溶接金属の場合は、凝固によって形成される γ 粒の粗大化を抑制するのは難しいため、むしろその粗大な γ 粒を前提に、前者の視点から、酸化物を核とした微細な粒内フェライト (Intragranular Ferrite, 以後IGF, 幅0.3~3 μm) によって旧 γ 粒内の細分化が図られてきた⁵⁻⁷⁾。その組織模式図をFig. 3⁹⁾に示すが、溶接金属の酸化物を核としたIGFは3:1~5:1のアスペク

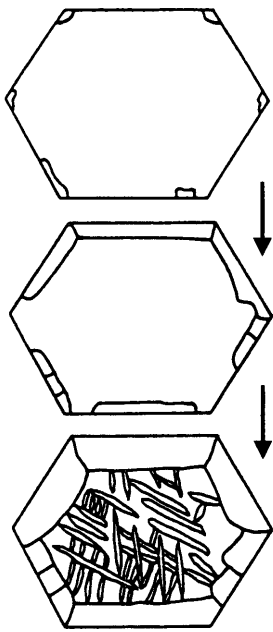


Fig. 3. Transformation sequence leading to grain boundary ferrite (ferrite allotriomorph) and acicular ferrite microstructure.⁹⁾

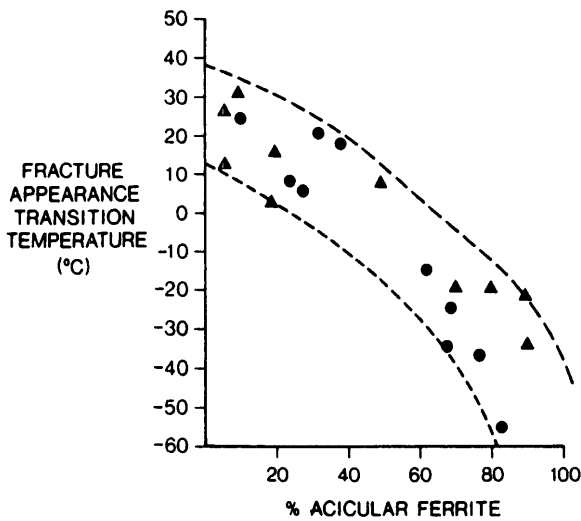


Fig. 4. Effect of fraction acicular ferrite on the toughness of low alloy weld metals.²¹⁾

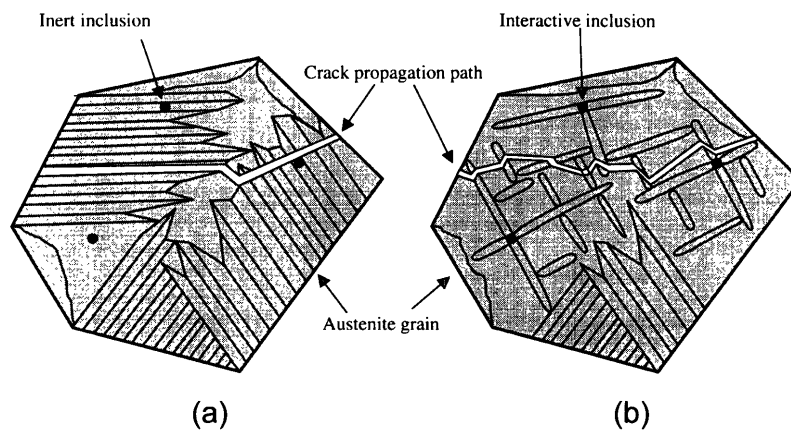


Fig. 5. Schematics of crack propagation path in (a) conventional upper-bainite dominated structure and (b) acicular ferrite containing structure.²²⁾

ト比²¹⁾を有する針状で、その形状からアシキュラーフェライト (以後、アシキュラー α) と呼ばれる。溶接部の韌性は、Fig. 4²¹⁾に示すように、このアシキュラー α の分率に強く依存し、その増量が韌性向上に有効である。これは、Fig. 5²²⁾に模式的に示すように、その高密度化によって介在物から放射状に伸びて互いにインターロックした組織が形成され、脆性破壊の伝播抵抗を上げるためであるのが^{22,23)}、同時に韌性低下要因となる粒界 α のサイズ減少効果も加わっている。

他方、鋼材HAZにおいては、鋼中介在物を活用した γ 粒成長のピン止めとIGF生成の両方のアプローチが進められてきた⁷⁾。とくに γ 粒成長抑制に関してはTiN¹³⁾からスタートして、さらに大入熱溶接の高温側HAZでも安定な微細酸化物、硫化物の活用¹⁰⁾に至っている。Fig. 6¹⁰⁾に見

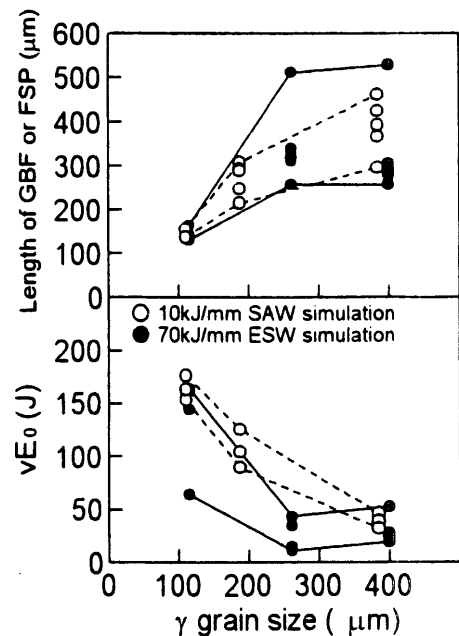


Fig. 6. Effect of prior austenite grain size on the size of grain boundary ferrite (GBF) and ferrite side plate (FSP) in simulated CGHAZ and the toughness of the corresponding simulated CGHAZ.¹⁰⁾

られるように、 γ 粒微細化は破壊起点や破面単位を構成する粒界 α (図中GBF)、フェライトサイドプレート (図中FSP) のサイズを減少させ、CGHAZの靱性を向上させる。なお、溶接金属およびHAZの組織の分類およびその呼称については世界的にもその統一が進められているが、慣用的な光学顕微鏡レベルの組織分類が採用され必ずしも変態機構を反映しない場合がある⁷⁾。例えば上記のフェライトサイドプレート (以後、FSP) にはWidmanstätten α と上部ベイナイトが区別なく含まれるが、本稿でも引用原論文の区分に合わせ適宜併用することをご容赦いただきたい。

また、上記組織制御に重畳して、HT490~590クラスの鋼材HAZの場合は、鋼組成の低C、低Ceq化によって溶接部の硬質有害組織を低減してHAZ靱性を改善し、かつ母材強度をTMCP (Thermo Mechanical Control Process) によって確保するケースが多いが^{12,24-27)}、最近はその低C化をいっそう進めて、グラニューラな低Cベイナイトを活用してHAZ靱性の向上を図るアプローチも行われている^{28,29)}。

3. 粒内フェライト (IGF) の生成条件

溶接金属においては、1970年代からTi酸化物を核としたアシキュラー α の生成条件とそれによる溶接金属の靱性改善が活発に検討された^{31,32)}。それにより実用的には溶接金属の高靱化が著しく進み、溶接金属の成分設計指針も定まってきたが、アシキュラー α の生成機構に関しては鋼材のIGF生成機構との整合性も含めて十分解明されたとはいえない。

溶接金属における介在物の大部分は一次の介在物と考えられるが⁵⁾、溶接法ごとに脱酸素と酸素量が多様であり、かつ酸化物として複合化しているものが多い。この中で、アシキュラー α に有効な酸化物としては、Ti系酸化物 (TiO , Ti_2O_3)³¹⁻³³⁾、Al-Mn系スピネル (MnAl_2O_4 (galaxite))³³⁻³⁵⁾が多く報告されており^{1,2,6)}、機構的にはそれらの介在物と α との良い格子整合性がその主因と考えられている。これらの酸化物を溶接金属中で安定に得るには、Ti添加に加えて、Alが酸素に対して量論比 ($[\% \text{Al}]/[\% \text{O}] \sim 1.125$) 以下であることが必要である^{5,34,36,37)}。例えば堀井³⁶⁾は $[\% \text{Al}]/[\% \text{O}]$ 比がおおよそ0.3~1.0の範囲で最もアシキュラー α 生成が活発で、靱性が良好であると報告している。このようなAlの最適値の存在は、介在物の生成の点から、Al過剰側ではAl単独の酸化が進みAl-Mn複合脱酸が確保できず、低Al側では酸化物として非晶質のSi-Mn系が主体となるためと考えられており (Fig. 7)³⁴⁾、この妥当性は多元系の熱力学計算からも支持される³⁸⁾。またCa添加が、アシキュラー α を減少させる結果もAl過剰側の結果と一貫する³⁴⁾。さらに、低酸素系では極低Al化しない限りアシキュラー α が得られず上部ベイナイト主体の組織となり³⁹⁾、酸素の増加とともにアシキュラー α が得やすくな

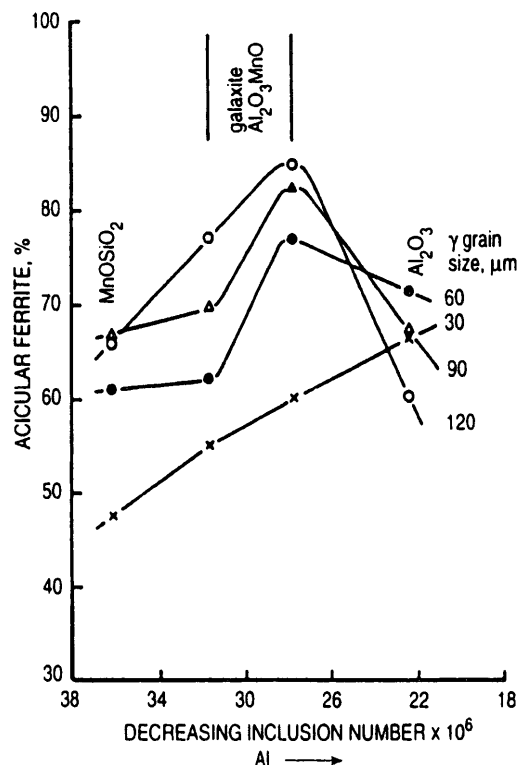


Fig. 7. Relationship between fraction acicular ferrite and inclusion number for a range of austenite grain sizes in weld metals.³⁴⁾

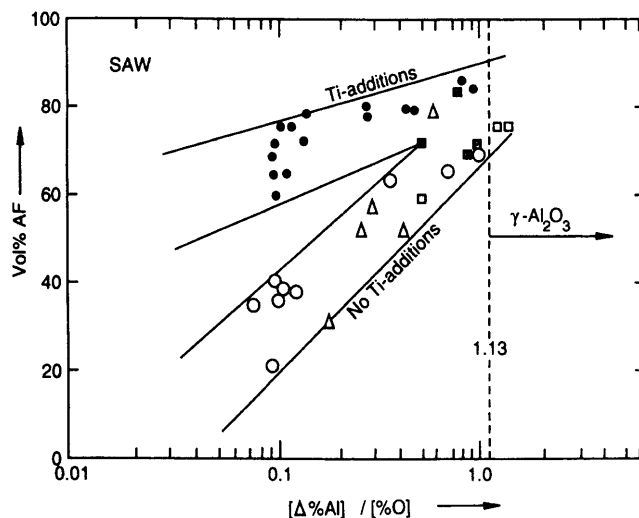


Fig. 8. Effect of deoxidation practice and inclusion chemistry on acicular ferrite formation in low-alloy weld metals.^{35,40)}

る^{7,20,32)}のも、同様の視点から理解できる。一方、Tiの添加はアシキュラー α 生成に必ずしも必須でないが、Fig. 8^{35,40)}に示すように、前述のAl量依存性を鈍化させ、特に低Al側でアシキュラー α の分率を向上させる。これには、Ti系の有効酸化物の増加とともに、低Al下でSi-Mn系の非晶質酸化物生成を抑える点での有効性も指摘されている^{34,41)}。これらは特定な酸化物がアシキュラー α 生成に有効との観点から一貫しているが、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ やMn-silicateな

ども有効との報告もあり^{30,35)}、酸化物自身の役割はいまだ十分解明されていない²¹⁾。

アシキュラー α の分率の増加は、その生成異質核の α 生

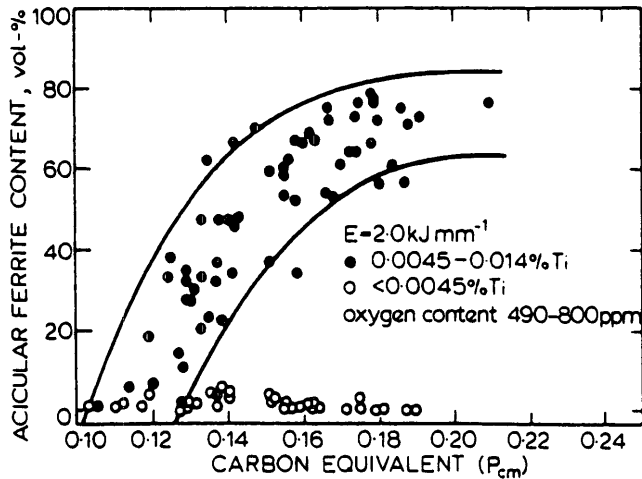


Fig. 9. Effect of Ti and carbon equivalent (Pcm) in formation of acicular ferrite in low Al submerged arc weld metals.^{5,43)}

成能力と個数によることはいうまでもないが、他方で γ 粒界からのフェライトやベイナイトの発達をいかに抑制するにかにも強く係っている²¹⁾。実際、アシキュラー α の分率増加が靱性向上に有効なのは、それ自身の有効性に加えて、粒界からの低靱性組織を抑えるためでもある。このことは鋼材HAZも同様であるが、IGFの生成は、常に粒界からの変態との競合であり、粒界からの変態に関わる初期 γ 粒径や化学組成、冷却速度の影響も重要である^{8,20,21)}。この観点から、IGFを得るための γ 粒径の下限も存在し³⁴⁾、また組成的にはある程度の焼入性が必要である^{21,42)}。Fig. 9^{5,43)}に焼入性の指標である炭素当量(Pcm)の影響の例を示すが、低炭素当量の場合はTi系酸化物が存在しても粒界からの α 生成が支配的で、アシキュラー α 分率は低く、炭素当量が一定以上でアシキュラー α の生成が安定になる。当然ながら、過剰な炭素当量では粒界からのベイナイト、マルテンサイト生成が支配的となり、再びアシキュラー α 分率は低下する。また、Fig. 10²¹⁾が示すようにアシキュラー α 生成は冷却履歴の影響を受けるため、溶接法や入熱、板厚に応じた成分設計も必要になる。溶接金属の成分設計で

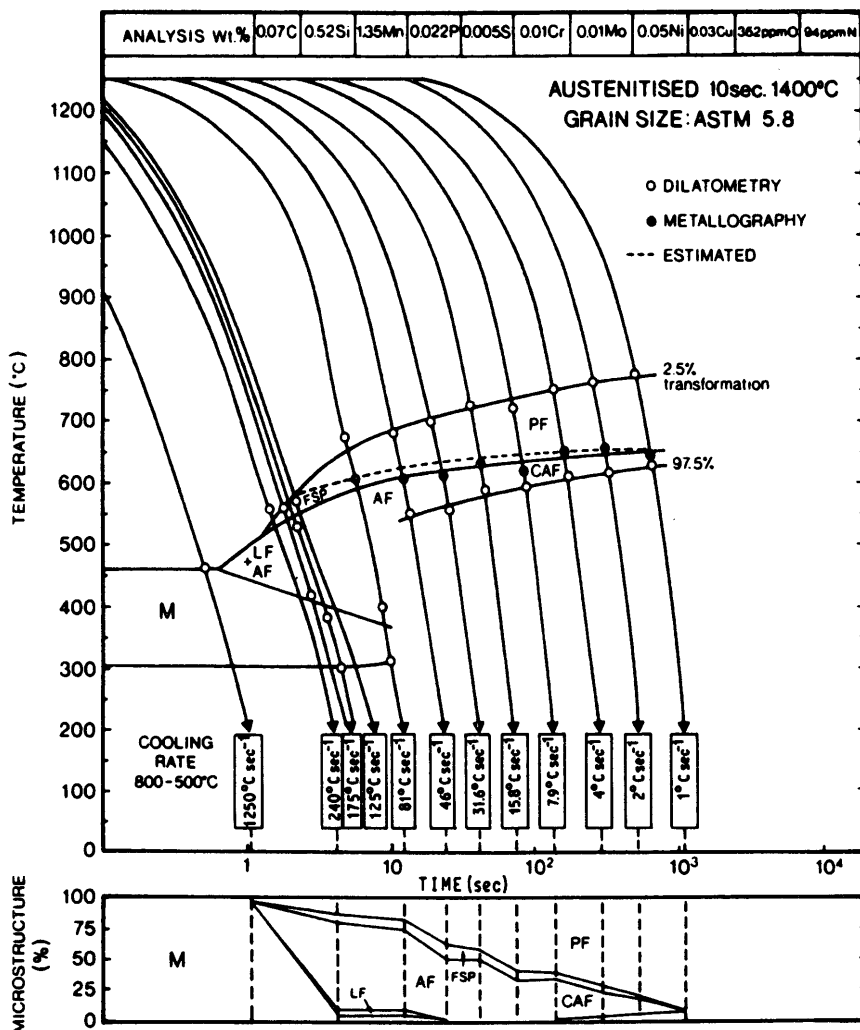


Fig. 10. Continuous cooling diagram for a commercial carbon-manganese steel weld. (PF=primary ferrite or grain boundary ferrite; FSP=ferrite side plate; CAF and AF=coarse and fine acicular ferrite; LF=lath ferrite or upper bainite; M=lath martensite).²¹⁾

特徴的なのはBであり、アシキュラー α を実用的に活用する溶接金属の多くがBを含有する^{31,32,42,44}。 γ 粒界に偏析する固溶Bが粒界からの α 変態 (Fig.10中PF) を温度・時間的に遅らせ、その結果アシキュラー α (同AF) の分率が増加する³⁴。後述のようにアシキュラー α はベイナイトの一種といわれるが⁴⁵⁻⁴⁷、B添加の重要な点は、粒界からの拡散型の α 変態に対しては遅延効果が大きいものに対して、ベイナイトなど非拡散型の変態には影響を与えない点である^{48,49}。これによって粒界 α とアシキュラー α の生成温度が近接化され、アシキュラー α 分率が増加する。ただし、Bは溶鋼中では酸化物、固相中ではBNを形成しやすいので、溶接金属で固溶Bを必要量確保するためには、それらを考慮したB-Al-Ti-N-Oバランスが要求される^{7,42}。また、前述のAlの影響に関して、過剰Alでアシキュラー α が得にくい理由は、酸化物として Al_2O_3 が生成するためでなく固溶Alが焼入性を増して粒界からのベイナイト生成を促進するためとする考察もある⁴⁹。

一方、鋼材HAZのIGFに関しては、TiN¹³、CaO⁵⁰、REM(O,S)を核としたBN⁵¹、TiN-MnSを核とした $Fe_{23}(C, B)_6$ ⁵²、 Ti_2O_3 および TiO_3 を核としたTiN、MnS^{22,53-57}、TiNを核としたMnS⁵⁸⁻⁶⁰、TiNを核としたBN⁶¹、など、様々な介在物核の有効性が見出され、これらの鋼中への造り込みからHAZ韌性の向上が図られた。特に酸化物がIGF核の場合は、大入熱HAZの最も高温側でもIGF能が確保される (Fig.11)⁵³。鋼中のこれら介在物の最適化には、酸化物の場合は他の脱酸元素とのバランス、硫化物活用あるいは硫化物回避のためのS量の最適化^{50,59}、TiN活用のためのTi、N制御^{13,56}、BN活用のためのTi-B-Nバランスの最適化⁶²など製鋼上の微量元素制御が行われてきた。また、二次酸化物の個数・分散確保のため、凝固条件の影響の検討も進められた⁶³。一方、これらの介在物がIGFの生成にどのように関わるかについてはこれまで多くの検討がなされてきたが、メカニズムの提案は依然多様で定まらず、また必ずしも溶接金属における検討とは一致していない。IGFの生成がそれだけ多様で、その中からケースバイケースで熱力学的なステップルールで順次選択されたり協調したりするのか、あるいは、観察される色々な側面を統一的に説明できる本質をいまだ解明できていないのか、その点は明らかでない。他方、IGF利用の高韌性化には溶接金属と共通して、粒界からの変態を抑えIGF分率を高めることが必要であり、そのための鋼の組成制御が必要となる。斎藤ら⁵⁸はTiN-MnS系のIGF生成を検討し、炭素当量(Ceq)が0.40で最もIGF分率が高く、それ以下では粒界 α が、それ以上では上部ベイナイトの分率が増加してIGF分率が低下することを報告している (Fig.12)。この炭素当量の最適値は溶接金属で報告されている値⁴²より若干高く、溶接金属と鋼材HAZの γ 粒径の差を反映している。またNbは、微量添加、あるいは低Ceqの鋼への添加の場合は粒界 α の成

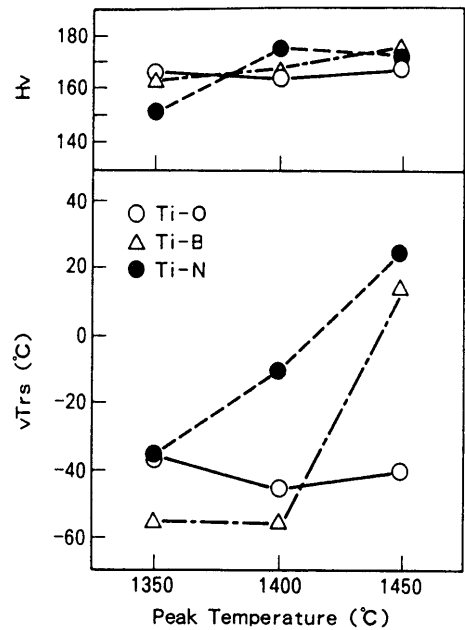


Fig. 11. Toughness and hardness of simulated CGHAZ of Ti-O, Ti-N and Ti-B steels plotted as a function of peak temperature of the thermal cycle.⁵³⁾

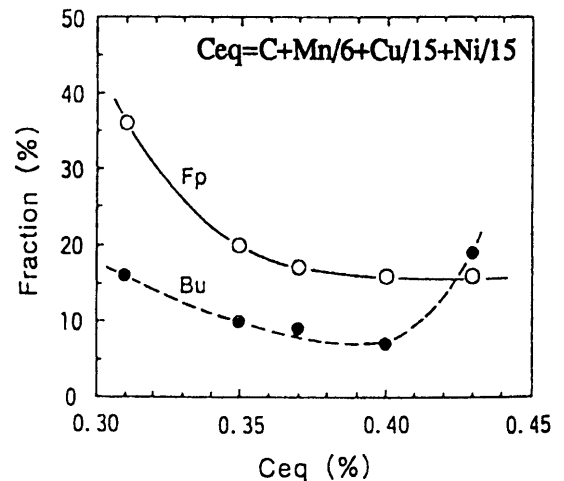


Fig. 12. Effect of carbon equivalent (Ceq) on the fraction of grain boundary ferrite (Fp) and upper bainite (Bu) in simulated CGHAZ.⁵⁸⁾

長を抑制して有効であるが、添加量の増加やNbのマイクロ偏析場、あるいは高Ceqの鋼への添加では、いずれも上部ベイナイトを促進してIGF分率を低下させる^{59,64}。またBは、HAZにおいても、粒界 α を遅らせIGF確保に有効である^{52,56}。

まとめると、溶接金属、鋼材HAZともに、介在物を核としたIGFの生成が粗大 γ の粒内組織の微細化に有効である。IGFの異質核生成に有効な介在物が同定され、その生成の条件と有効個数密度を高める組成・プロセス条件についても明らかにされてきた。また、高分率のIGFを達成するためには、有効異質核と同時に、粒界からの α 生成をミニマムにすることが重要であり、そのためのベースの成分設計指針についても検討が行われてきた。ただし、ベース

成分の最適化は、 γ 粒径や冷却速度を決める溶接法や溶接条件、板厚に依存して変化し、さらに、それらが一定としても、有効異質核のIGF生成能にも依存する。したがってより良いIGF核の追求、ベース成分最適化に関する定量的予測性の向上、いずれのためにもIGF生成機構の解明が重要である。

4. 介在物を核としたIGF生成機構, 成長機構

溶接金属、鋼材HAZを通し、IGF生成に及ぼす介在物の役割としては、① α と良好な格子整合性を有する異質核^{31,33,35}、②介在物自身のMn吸収あるいは介在物上のMnS析出によるMn欠乏層形成による α 生成促進^{53,54,59}、③介在物/ γ の熱収縮差による引張歪あるいは転位導入による α 生成促進、④炭化物形成による介在物周辺のC欠乏による α 生成促進⁵²、⑤酸素過剰型酸化物による介在物周辺の脱炭による α 生成促進⁶⁵、⑥単にinertな α 異質核^{49,66,67}、などが提案され、その妥当性が議論されてきた^{8,68}。いずれの機構に対してもその支持例、反例ともあり、一元化されてはいないが、現状では①②の提案機構が最も活発に検討されている。

格子整合性に関しては、Ti酸化物(TiO), Al-Mnスピネル酸化物(MnAl₂O₄(Galaxite)), TiN, VN, CuSなどが α と格子整合性の良い介在物として報告されているが⁷、他方、同等の格子整合性を有する γ -Al₂O₃は多くの場合有効核として働いていない³⁴。また、介在物/ α 間の格子整合性がある場合、 α / γ 間にK-S(Kurdjumov-Sachs)のような方位関係があれば、必然的に介在物/ γ 間でも方位関係が成り立つことになるが、他方、溶鋼中で生成する酸化物は γ と本来ランダムな関係である。これに対してGrongら³⁵は介在物がIGF核として働く要件として、介在物/ α 間の整合性に加え介在物/ γ 間にBainの方位関係を仮定し、 γ 中に介在物がランダムに分散してもその12%はこれを満たす可能性があり、依然、格子整合性がIGF核生成の支配機構であると考察している。しかし本来、介在物/ α 間の格子整合性は、それによって介在物/新相 α の間の界面エネルギーが低下し、核生成の活性化エネルギーが低下する点で有効であり、それは介在物/旧相 γ の間がランダムな関係の時に最大であるが、介在物/ γ 間に格子の対応があればその効果は減少する。古原ら⁶⁹は、介在物/ α / γ の三者間に必ずしも結晶学的な拘束はいらないと考察している。また、IGFでも比較的高温で形成されるポリゴナル α と低温で形成されるアンキュラー α では γ からの結晶学的な拘束が異なり、後者の方がより明瞭なK-S関係を示すことが最近の検討から示されており^{70,71}、両者では介在物/ α / γ 三者間の関係は異なってくる。さらに整合性に関しては、従来、介在物/ α 間のミスフィットという幾何学的な寄与だけが注目されてきたが、界面エネルギーに関する化学的

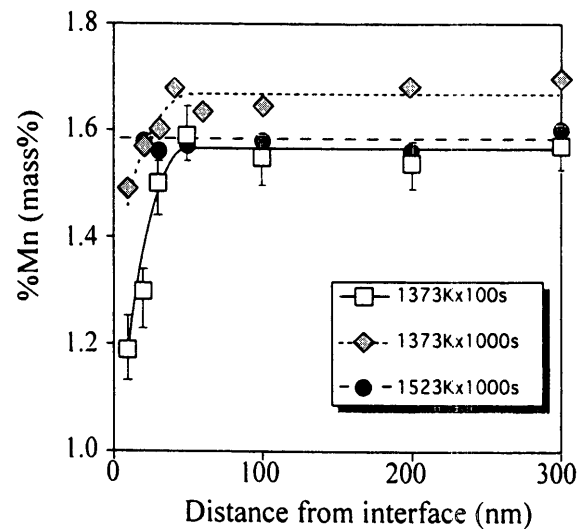


Fig. 13. Manganese profiles from the MnS surface in ferrite in simulated CGHAZ followed by different homogenization heat treatments.⁷³⁾

な寄与の考察はあまり行われていない⁷²。TiNとTiOはいずれも α に対するミスフィットが最も小さい介在物であるが、 α 核として機能しないケースもある^{65,72,73}。また、整合性の観点からは、 α と格子整合性の悪いBN⁶¹やMnS^{55,74}などからの直接的なIGF生成は説明できない。

一方、最近の検討では、解析技術の向上により微小領域の溶質分布の高精度な測定が可能になり、介在物周囲のMn欠乏が介在物からのIGF生成の主因であるという説を支持する報告がなされている^{54,73}。 γ 安定化元素であるMnが介在物界面で欠乏することで局所的に α 変態が駆動されるとの考えに基づく。重里らがTiN上のMnSで測定した例をFig.13⁷³に示すが、Mn欠乏がある場合はIGFが見られるのに対して、1523KでMn欠乏がhealingされた後にはIGF生成は認められない。Mn欠乏の由来はMnSの形成に伴うもの^{53,59,73}、陽イオン空孔型のTi酸化物の場合は自身によるMn吸収⁵⁴などが報告されているが、後者の場合、Ti酸化物は凝固段階ですでにMnを含有している可能性もあり⁶³、Mn欠乏層の必然性は明確でない。また、局所的なMn欠乏があれば α 生成が促されることは観察から示されるが、それが必須条件であるかは今のところ明らかでない。実際、Ti酸化物の場合は低SでもIGF生成が得られMnSとの相関は小さい⁷⁵。MnS析出によるMn欠乏がIGF生成を促進する場合は、基板となる酸化物や窒化物は単にMnSの析出サイトとして働くが、その場合TiNやTi酸化物の上だけでなく汎用のSi-Mn酸化物上でもMnS起因のIGF生成が認められており⁷⁶、従来有効とされてきた介在物の必然性は何か、また、MnS以外の基板介在物全周からIGFが複数生成している場合の機構はどうか、などはさらに検討が必要であろう。また、溶接金属ではMnはIGF生成に重要な役割を果たすが⁷、MnSの効果は認められていない^{66,77}。

上記の議論は、介在物の特定な構造あるいはchemistry

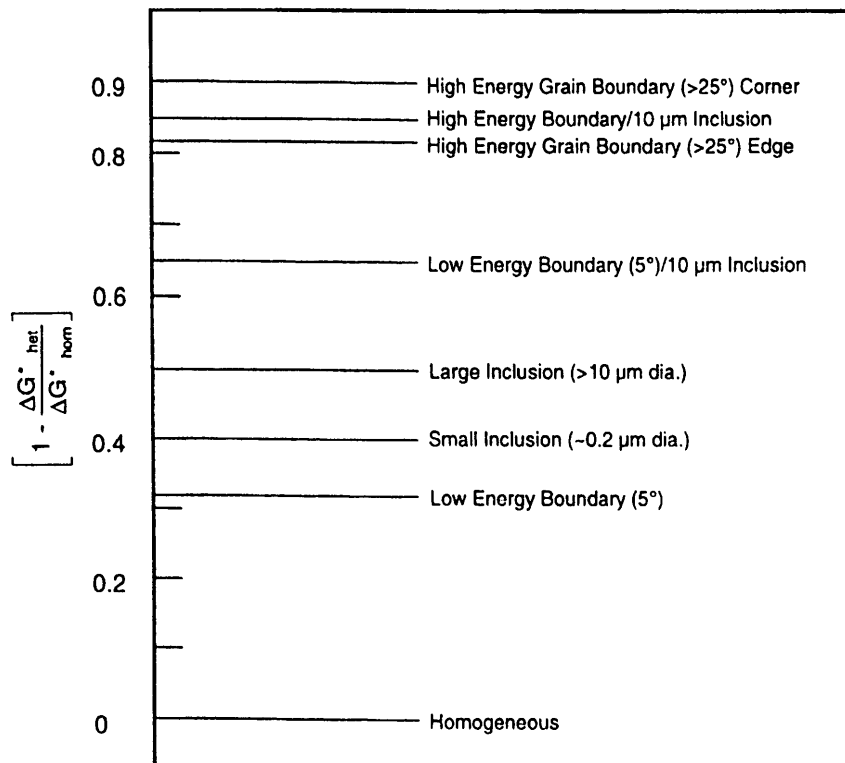


Fig. 14. Normalized activation energy barriers for nucleation ($1 - \Delta G_{het}^* / \Delta G_{hom}^*$) at various nucleation sites.^{49,78)}

がIGFの生成核としての要件という前提に立つが、他方、Dowlingら⁶⁷⁾はじめ、溶接金属では介在物とアシキュラー α に特定な関係はなく、介在物は単にinertな不均質核生成のサイトとして働くと結論付ける研究者も少なくない。Thewlisら⁴⁹⁾は連続冷却中の様々な温度での変態凍結実験から、IGFの核生成が連続的なイベントであり、その生成温度は介在物サイズの減少とともに低下することを見出した。Fig.14^{49,78)}は粒界と粒内の不均質核生成サイトの核生成エネルギーを順位付けしたものであるが、Thewlisら⁴⁹⁾は、IGFの生成はこのヒエラルキーに従い、その生成しやすさは粒界からの変態の容易さとの相対関係で決まるとしている。この考え方は α 核生成すべき介在物が熱力学的なステップルールで順次選択されるという考え方で、これまでの多様なIGF生成機構を許容する。その場合、粒界からの α 生成能が高ければ、粒内では α 生成能の高い介在物しか異質核として作用しないのに対して、粒界からの α 生成能が低下して粒界・粒内の変態開始が近接すれば、 α 生成能の低い介在物も粒内の異質核として働くことができるようになる。介在物/ α 間の整合性やMn欠乏などによる α 変態駆動力アップはいずれもIGF生成能を上げるのに有効であり、優先的に選択されるが、例えばB添加によって粒界からの α 生成が十分抑えられた場合は、それらも必ずしも必要でない。条件を整えば α と非整合の介在物でも α 生成核になりうる⁷⁴⁾。溶接金属で、アシキュラー α の生成が酸素量とともに増加するのは、生成する酸化物種が変化することから理解されるが、同時に潜在的な核生成サイト数

が増して、粒内の核生成能が上がり、粒界の α 核生成との差が縮まるためとも考えられる。また、介在物サイズは、1~数 μm のものがサブ・ミクロンのそれよりIGF生成温度が高く、 α 核生成に関して優先であることが実験的に見出されている^{49,79)}、これはFig.14の核生成の順位、および古典核生成論からも妥当である^{80,81)}。これらの観点から、 γ 粒径が大きく、かつB添加され、介在物個数の多い溶接金属では、適正な焼入性の下、比較的変態開始温度の低いアシキュラー α が安定して得られるのに対し、 γ 粒径が相対的に小さくB無添加の鋼材HAZでIGFを安定に得るためには、それに応じて異質核生成能の高い介在物が必要となることが推察される。

IGFの核生成温度は比較的幅広く、TiN-MnS系などで見られるポリゴナル α は650°C以上の比較的高温で生成するのに対し^{60,79)}、Ti酸化物などを核とするアシキュラー α の生成温度は500-650°Cと低い^{7,21,49,52,53,60)}。そのため、ポリゴナル α は拡散変態的な成長挙動・形態を示すのに対し、アシキュラー α はその変態温度によってWidmanstätten的^{49,66)}あるいは上部ベイナイト的⁴⁵⁻⁴⁷⁾とされる。等温変態では下部ベイナイトのアシキュラー α の報告例もある⁸²⁾。アシキュラー α は、ポリゴナル α より、旧 γ に対し明瞭なK-S関係を示すとともに^{46,64)}、成長機構を反映して転位密度も高い($10^8 \sim 10^{10}/\text{cm}^2$)²¹⁾。また、アシキュラー α の針状組織(幅0.5~3 μm)は、Ni等の焼入元素の添加による変態温度の低温化とともにアスペクト比を増して伸張する一方⁸³⁾、sympatheticな核生成により、相互にインターロック

した組織を形成する⁶⁶⁾。このような組織は、加工熱処理を経ないで達成できる唯一の強度-靱性バランスに優れる微細組織であり、その形成機構および制御技術について更なる検討が重要と思われる。

5. HAZの微細化

鋼材HAZにおいては、介在物を核とするIGFによって粗大 γ 粒内を微細化するアプローチと並行して、介在物による γ 粒成長の抑制も検討されてきた。大入熱溶接のCGHAZの γ 粒成長を介在物でピン止めすることで、そこから変態生成する粒界 α やFSPの粗大化を抑え靱性を向上させるものである。金沢ら¹³⁾は介在物として、鋼中窒化物としては最も高温まで安定なTiNの活用を検討し、TiNによる γ 粒成長抑制とポリゴナル α 生成が脆性破面単位の低下に有効であることを示した。Ti, N量の最適化が進められ^{13,50,84,85)}、その結果、Tiは量論比以下が好ましく、 $[\%Ti]/[\%N] \sim 2$ 前後(量論比3.4)で最も靱性的には優れること^{84,86)}、併せてN量は50~80 ppmが最適なことなどが報告された^{84,85)}。中西ら⁸⁴⁾による検討結果の例をFig.15に示す。Ti量が量論比以上になると、固溶Tiによる上部ベイナイト増加やTiC析出によって靱性が低下し、また、Ti, Nの比を最適に維持しても、その絶対量が増すと粗大TiNが増し破壊起点となるため^{87,88)}、靱性的にはTi, N範囲に最適域が存在する。

TiNによるHAZ γ 粒の成長抑制とCGHAZの高靱化は広く適用されてきたが、TiNは1400°Cを超えるような高温域では溶解あるいは粗大化するため、高温域での滞留時間が長い大入熱溶接のCGHAZではピン止め効果が低下する^{10,50,104)}。これに対応するために、熔融温度まで安定なCaやREM, Mg系の酸化物や硫化物の微細粒子を分散した鋼が開発され、大入熱溶接性が向上した^{10,50,104)}。

介在物によるCGHAZの γ 粒の成長抑制効果に関しては、Zenerの理論⁸⁹⁾の適用によってその定量化が検討されてきた。Zenerの理論は結晶粒の曲率に起因する粒成長の駆動力と介在物のピン止め力が平衡するとして導出され、最終結晶粒半径 R は $R=(4/3)(r/f)$ で表される。ここで r, f はそれぞれピン止め粒子半径、体積分率である。金沢ら¹³⁾はTiNについてこの関係を検討し、CGHAZの γ 粒径 R とTiNの r/f 値に比例関係を見出したが、比例係数はZenerのそれよりかなり小さい。同様の検討を、土井ら⁸⁷⁾がTiN系で、西森ら⁹⁰⁾がREM(O, S)-TiN系で行い、やはりHAZ γ 粒径と r/f への比例的な関係を得たが、やはりその比例定数は理論よりかなり小さく、しかも研究者間で異なっている。温度や時間の概念の入らないZener式の平衡の粒径が、実際の熱サイクルを受けたCGHAZの γ 粒径に合致する必然性はなく、また、Zener式の均一粒径・均一分散のピン止め粒子の仮定と、粒径分布を持ち不均一分散した実際の粒子との

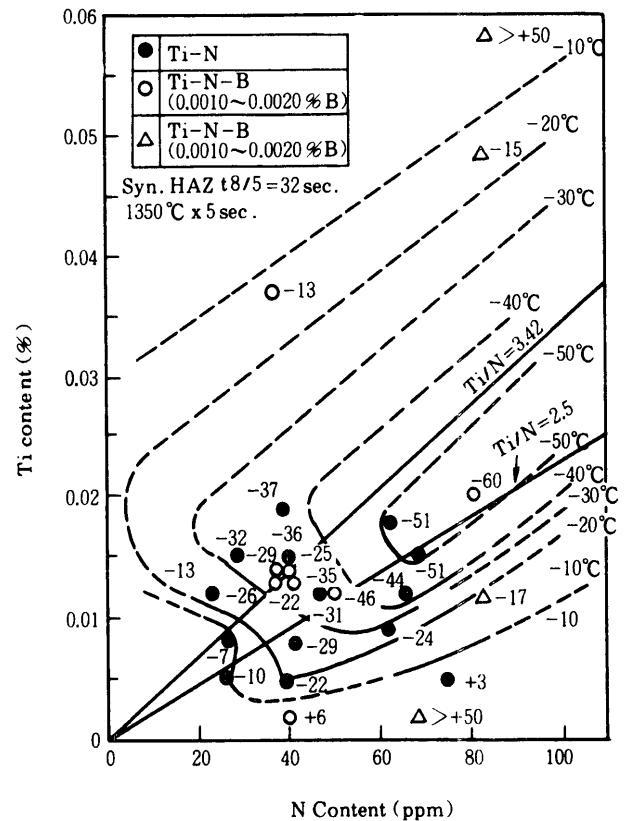


Fig. 15. Effect of Ti and N contents on Charpy impact toughness of simulated CGHAZ, where the numbers in the figure represent vTs in °C.⁸⁴⁾

対応の妥当性など、その適用と定量性には課題が多い。しかしながら定性的には、ピン止め粒子の分率(f)を上げ、かつ個々のサイズ(r)を微細化することでCGHAZの γ 粒微細化が進むのは方向としては正しいと考えられる。また、CGHAZの組織および特性の予測の観点からは初期の γ 粒径を予測することはその後の変態挙動、組織形成の予測に極めて重要であり、HAZの急峻な温度変化と現実的な介在物分散・分布を考慮した粒成長モデルが必要と思われる。

6. M-A (Martensite-Austenite constituent)の制御

CTOD (Crack Tip Opening Displacement)試験など、局所的な脆化領域(LBZ)を検出する破壊靱性試験が材質評価に適用されるようになり、溶接部の靱性の影響因子としてM-Aの影響が特にクローズアップされてきた。M-Aは α やベイナイト間のCの濃縮した残留 γ からの生成物であり、鋼の組成によっては1パスの溶接金属やHAZでも見られるが、とりわけ多重パスのICCGHAZで顕著である⁴⁾。1パス溶接の場合はWidmanstätten α やベイナイトのラス間ではアスペクト比の大きいプレートあるいは針状の形状となり、IGF間のそれは比較的アスペクト比の小さいブロック状のものが多い⁵³⁾。M-Aは必ずしも均一に生成するわ

けではなく、溶接金属あるいは鋼板中の合金元素のマイクロ偏析に沿った部分で析出が顕著である⁹¹⁾。一方、多層溶接によって二相域に再加熱される溶接金属やICCGHAZでは、1パス時のM-Aが再M-A化するとともに、旧 γ 粒界に沿って再加熱で部分逆変態した γ からブロック状のM-Aが生成しLBZを形成する^{4,92,93)}。

M-Aの靱性に及ぼす影響についてはこれまで数多くの研究がなされ、M-Aの量、サイズ、形状などの観点から検討されてきたが^{4,17)}、地の組成、硬さ、結晶粒径などによっても影響されるため⁹³⁾、M-Aの量やサイズ、形状についての許容限界は研究者によって異なり、定量的には明確でない。また、破壊起点としての作用も、それ自身の破壊や剥離^{15,16)}、M-A間で拘束された α マトリックスのへき開⁹²⁾、M-Aによる粗大FSPの変形拘束など⁹⁴⁾、様々である。しかし定性的には、M-A量の増加、個々のサイズの増加が靱性に有害であるのは間違いなく^{15,17)}、その低減が必要である。Fig.16は、鈴木ら⁹³⁾が、針状M-A主体およびブロック状M-A主体の再現熱HAZ材のM-A量とCTOD値の相関を検討した結果であるが、前者ではM-A量の増加の影響が顕著であるのに対して、後者ではその影響がほとんど見られない。これはM-Aの形状変化に加え、前者の場合、組織自身がラス状の比較的硬度の高い組織であるのに対し、後者は微細なポリゴナル α 主体であったためと説明されている。したがって、M-A量の低減とともに、 α マトリックスの微細化、硬さ低減も重要である。

M-Aの制御には、組成的な対応が主に採られてきた。土師ら⁴⁾はM-Aを介した靱性低下に及ぼす各成分元素の影響を定量化したが、それに基づけばC、B、NおよびNb、V、Cr、Moなど炭化物形成元素はいずれもM-A組織形成を促進する。それら有害元素の低減が必要であるが、低C、あるいはそれらの元素を低減して鋼材、溶接金属の強度をいかに確保するかが課題である。その中で、NbはM-Aの生成を顕著に促進する元素であるとともに、TMCPには有

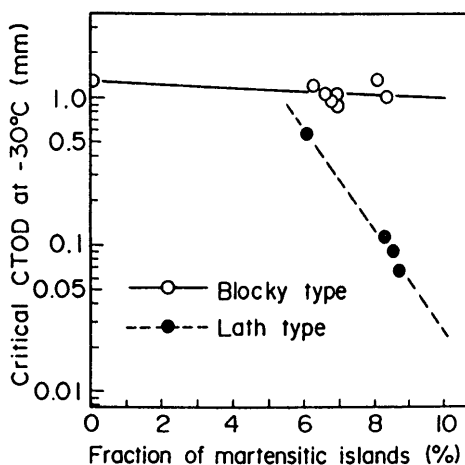


Fig. 16. Effect of morphology and fraction of martensitic islands (M-A) on critical CTOD value of simulated CGHAZ and ICCGHZ.⁹³⁾

用な元素、かつ強度向上にも有効であることから、その適用限界に関してはこれまで多く検討され^{4,91,95-97)}、低Cとの組合せによって有害性が低減され適用範囲が拡大することが示唆された^{91,96)}。またSiやAlなど残留 γ を安定化させる元素の低減も有効である^{98,99)}。

一方、M-A制御のもう一つのアプローチは、ベース組織の微細化と、FSPなどのラス組織の回避である。Yamamotoら⁵³⁾はTi脱酸鋼のIGF主体のHAZではM-A量、M-Aサイズとも従来鋼HAZのそれより低減したと報告している。ただし、IGF生成は旧 γ 粒内のM-A制御には有効であるが、ICCGHAZの旧 γ 粒界に形成されるM-AはIGF生成には依らないため、ICCGHAZではIGFによる靱性的なアドバンテージは減じるとの報告⁹⁴⁾もある。また、M-A形成はマイクロ偏析の影響も大きいので、技術的な可否は別として、マイクロ偏析の低減や偏析のバンド幅やスポットのサイズ低減も有効である。いずれにしても、鋼材の高強度化の上でM-A制御はますます重要な課題であり、組織面からのブレイクスルーが望まれる。

7. 今後の課題と展開

従来、鋼にとっては不要なものであった介在物を活用する溶接部の組織制御は、微細介在物による組織制御技術は鋼材の造り込みにも波及し、溶接金属からスタートした新たなメタラジーにつながってきた。しかしながらこのメタラジーの更なる発展の鍵となる、介在物からの組織形成メカニズム、介在物の役割については、いまだ十分解明できていないところも残されている。その検討を複雑にしている1つの理由は、鋼中の介在物自身でもある。検討の対象となる介在物は、窒化物では $10^8 \sim 10^9/\text{mm}^3$ ⁸⁵⁾、酸化物では $10^4/\text{mm}^3$ 以上⁵⁴⁾、溶接金属に至っては酸化物で $10^7 \sim 10^9/\text{mm}^3$ 以上^{77,100)}ともいわれており、それらがサイズ分布を持ち、しかも、しばしば固溶元素を含んだり量論比からずれたり、非晶質、多結晶、異なる介在物種との複相化など、非常に多様である。またそこからの組織形成も、鋼成分や溶接の熱サイクルに依存して生成温度や生成機構が様々である。多くの介在物と多くの影響因子が混在する中で、限られた数の介在物や微視的観察が本当に代表的であるか、多くの介在物が γ/α 変態の際に同じような挙動を示すか、という懸念も少なからず残る。今後、さらなるメカニズム検討では、できるだけこれらの複雑な変動要因を固定できるようなモデル化した検討も必要である^{65,72)}。

一方、材料造り込みの観点からは、微細介在物を利用した組織制御・高靱性をさらに進めるために、介在物造り込みの安定性や、製鋼段階でさらに介在物を微細・多量に分散する技術が必要であろう¹⁰¹⁾。そのためには、溶鋼中の介在物の生成制御や溶鋼と介在物の濡れ性の解明なども必要である。また、さらに多量に介在物を添加するには、

製鋼段階で作り込むほかに、外部から導入するということも考えられる¹⁰²⁾。他方、溶接金属では、介在物量が増してもアシキュラー α の密度は向上せず、そのサイズはほぼ一定との知見³³⁾もある。このことは必ずしもすべての介在物が組織形成に寄与するわけではなく、核生成や成長の段階で何らかの選択がなされている可能性もあり、さらに組織形成の機構や介在物の役割について検討が必要であることを示している。

また、本稿では主に溶接部の靱性向上のための組織制御について述べたが、その他、溶接部での組織制御はその成分系や要求特性、用途ごとに極めて多岐に亘る。例えば、低合金鋼溶接部の耐SR脆化や耐Znめっき脆性のための粒界 α 制御、オーステナイト系ステンレス鋼溶接金属における耐割れ性、靱性、耐食性、耐熱性などのための凝固モード制御や δ フェライト量の制御、高Cr系耐熱鋼溶接部の靱性のための δ フェライト制御、など様々である¹⁰³⁾。溶接においては、相変態、組織形成を支配する熱履歴が溶接条件によって固定されるため、これらの組織制御は主に化学組成からなされることになるが、HAZの場合は、鋼材性能や鋼材の製造性とのバランスの要求、一方、溶接金属の場合は性能と同時に溶接性や母材希釈などへの対応の要求から、成分設計の自由度も限られている。その自由度を上げるための汎用的なブレイクスルー技術の検討が望まれる。

緒言でも述べたように、溶接部の特性の向上は溶接構造物の性能や安全性の要である。今後、構造物にさらなる高性能と耐久性、安全性や環境対応性が要求される中で、いかに鋼材が優れたものになっても溶接部性能がそれに追従しない限り、目標の達成はできない。溶接部性能が不完全な素材は構造材料として適用先が極めて限定されてしまう。また、溶接は影響因子が多く、個体ごとのばらつきの大きいプロセスであり、プロダクトである。それが構造物の性能の大きな比重を占めることを考えた場合、究極的には、様々な変動要因をもカバーして吸収しうる安定で高性能の溶接のメタラジーが求められる。そのメタラジーは、鋼材そのものの製造にも大きな意味を持つと考えられる。それら様々な意味で、溶接部の組織制御研究は益々重要であり、更なる発展を期待したい。

文 献

- 1) 第159・160回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，東京，(1996)。
- 2) N.Yurioka: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **69** (2000), 16.
- 3) J.H.Tweed and J.F.Knott: *Acta Metall.*, **35** (1987), 1401.
- 4) T.Haze, S.Aihara, Y.Ohno, K.Uchino, Y.Kawashima, Y.Tomita, R.Chijiwa and H.Mimura: *Seitetsu Kenkyu*, **326** (1987), 36.
- 5) O.Grong and D.K.Matlock: *Int. Met. Rev.*, **31** (1986), 27.
- 6) H.K.D.H.Bhadeshia and L.-E.Svensson: *Mathematical Modelling of Weld Phenomena*, ed. by H.Cerjak and K.E.Easterling, The Institute of Materials, London, (1993), 109.
- 7) 堀井行彦：第128回西山記念技術講座，日本鉄鋼協会，東京，(1989), 37.
- 8) 鋼中介在物による変態と組織の制御，日本鉄鋼協会，東京，(1998)。
- 9) R.C.Cochrane: *Welding in the World*, **21** (1983), 16.
- 10) A.Kojima, A.Kiyose, M.Minagawa, A.Hirano, K.Yoshii, T.Nakajima, M.Hoshino and Y.Ueshima: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 360.
- 11) K.Ameyama, M.Minagawa, T.Maki and I.Tamura: *Tetsu-to-Hagané*, **74** (1988), 1839.
- 12) Y.Onoue, M.Umeno, O.Mantani, Y.Sogo, K.Sakai, K.Iwanaga and H.Morikawa: *Seitetsu Kenkyu*, **309** (1982), 18.
- 13) S.Kanazawa, A.Nakajima, K.Okamoto and K.Kanaya: *Tetsu-to-Hagané*, **61** (1975), 2589.
- 14) Y.Kanetsuki, E.Ikeda and M.Katsumata: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 131.
- 15) X.J.He, N.Terao and A.Berghezan: *Met. Sci.*, **18** (1984), 367.
- 16) B.C.Kim, S.Lee, N.J.Kim and D.Y.Lee: *Metall. Trans. A*, **22A** (1991), 139.
- 17) T.Tagawa, T.Miyata, S.Aihara and K.Okamoto: *Tetsu-to-Hagané*, **79** (1993), 1176.
- 18) K.Yokoyama and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **83** (1997), 323.
- 19) M.Sato and K.Yamato: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **50** (1981), 11.
- 20) P.L.Harrison and R.A.Farrar: *Int. Met. Rev.*, **34** (1989), 35.
- 21) R.A.Farrar and P.L.Harrison: *J. Mater. Sci.*, **22** (1987), 3812.
- 22) C.Eijk, O.Grong and J.Hjelen: *Solid-Solid Phase Transformations II*, ed. by M.Koiwa *et al.*, Jpn. Inst. Metals, Sendai, (1999), 1573.
- 23) Y.Shinohara, T.Hara and H.Asahi: *CAMP-ISIJ*, **15** (2002), 1137.
- 24) R.Yamaba, Y.Tomita, T.Tsuzuki, A.Tanaka and K.Okamoto: *Seitetsu Kenkyu*, **326** (1987), 55.
- 25) K.Kimura, M.Hisada, S.Fujisawa, Y.Yokoyama and S.Katori: *Kawasaki Steel Giho*, **34** (2002), 158.
- 26) H.Iki, K.Ohnishi, F.Ohtake, S.Okaguchi, Y.Yokoyama and I.Hatano: *Sumitomo Met.*, **50** (1998), 43.
- 27) S.Okano, Y.Kobayashi, M.Shibata, T.Shiwaku, K.Nagatani and S.Sasakura: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **52** (2002), 2.
- 28) M.Okatsu, T.Hayashi and K.Amano: *Kawasaki Steel Giho*, **30** (1998), 131.
- 29) H.Hatano, Y.Okazaki, T.Takagi, H.Takeda, H.Kawano and S.Okano: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 364.
- 30) D.J.Abson, R.E.Dolby and P.M.Hart: *Trends for Steels and Consumables for Welding*, TWI, London, (1978), 103.
- 31) N.Mori, H.Homma, M.Wakabayashi and S.Ohkita: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **50** (1981), 786.
- 32) I.Watanabe and T.Kojima: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **52** (1983), 223.
- 33) A.R.Mills, G.Thewlis and J.A.Whiteman: *Mater. Sci. Technol.*, **3** (1987), 1051.
- 34) G.Thewlis: *Mater. Sci. Technol.*, **10** (1994), 110.
- 35) O.Grong, A.O.Kluken, H.K.Hylund, A.L.Dons and J.Hjelen: *Metall. Mater. Trans. A*, **26A** (1995), 525.
- 36) 堀井行彦：大阪大学生産加工学科学博士論文，(1995)，75。
- 37) A.O.Kluken, O.Grong and G.Rorvik: *Metall. Trans. A*, **21A** (1990), 2047.
- 38) T.Koseki, S.Ohkita and N.Yurioka: *Sci. Technol. Weld. Joining*, **2** (1997), 65.
- 39) M.Ohara and E.R.Wallach: *Welding Res. Abroad*, **47** (2001), 2.
- 40) M.E.Savage, D.N.Hawkins and J.A.Whiteman: *Proc. Int. Conf. on Effect of Residual, Impurity and Microalloying Elements on Weldability and Weld Properties*, TWI, London, (1983), Paper 15.
- 41) Y.Horii, K.Ichikawa, S.Ohkita, S.Funaki and N.Yurioka: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **13** (1995), 500.
- 42) M.Nakanishi and Y.Komizo: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **52** (1983), 229.
- 43) C.Bonnet and F.P.Charpentier: *Proc. Int. Conf. on Effect of Residual, Impurity and Microalloying Elements on Weldability and Weld Properties*, TWI, London, (1983), Paper 8.
- 44) N.Okuda and I.Hojo: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **52** (1983), 212.
- 45) J.R.Yang and H.K.D.H.Bhadeshia: *Mater. Sci. Technol.*, **5** (1989), 93.
- 46) A.O.Kluken and O.Grong and J.Hjelen: *Metall. Trans. A*, **22A** (1991), 657.
- 47) H.K.D.H.Bhadeshia: *Bainite in Steels*, 2nd Ed., IOM, London, (1992), 237.
- 48) H.K.D.H.Bhadeshia: *Bainite in Steels*, 2nd Ed., IOM, London,

- (1992), 177.
- 49) G.Thewlis, J.A.Whiteman and D.J.Senogles: *Mater. Sci. Technol.*, **13** (1997), 257.
- 50) M.Nakanishi, Y.Komizo and I.Seta: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **52** (1983), 117.
- 51) T.Funakoshi, T.Tanaka, S.Ueda, M.Ishikawa, N.Koshizuka and K.Kobayashi: *Tetsu-to-Hagané*, **63** (1977), 303.
- 52) Y.Ohno, Y.Okamura, S.Matsuda, K.Yamamoto and T.Mukai: *Tetsu-to-Hagané*, **73** (1987), 1010.
- 53) K.Yamamoto, S.Matsuda, T.Haze, R.Chijjiwa and H.Mimura: Residual and Unspecified Elements in Steel, ASTM-STP 1042, ASTM, Philadelphia, (1989), 266.
- 54) J.-S.Byun, J.-H.Shim, Y.W.Cho and D.N.Lee: *Acta Mater.*, **51** (2003), 1593.
- 55) T.Hanamura, H.Shibuta, Y.Waseda, H.Nakajima, S.Torizuka, T.Takanashi and K.Nagai: *ISIJ Int.*, **39** (1999), 1188.
- 56) K.Yamamoto, T.Hasegawa and J.Takamura: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 80.
- 57) K.Yamamoto, S.Aihara, K.Okamoto and S.Funaki: *CAMP-ISIJ*, **3** (1990), 808.
- 58) N.Saito and R.Yamaba: *CAMP-ISIJ*, **5** (1992), 2002.
- 59) Y.Tomita, N.Saito, T.Tsuzuki, Y.Tokunaga and K.Okamoto: *ISIJ Int.*, **34** (1994), 829.
- 60) T.Ichinose, H.Okaguchi and Y.Komizo: *CAMP-ISIJ*, **11** (1998), 531.
- 61) M.Nishimori, T.Hayashi, H.Kawabata and K.Amano: *CAMP-ISIJ*, **10** (1997), 592.
- 62) Y.Ohno, Y.Okamura, K.Uchino, K.Yamamoto, S.Matsuda, K.Ikeda and T.Satou: *Seitetsu Kenkyu*, **326** (1987), 45.
- 63) H.Goto, K.Miyazawa, W.Yamada and K.Tanaka: *ISIJ Int.*, **35** (1995), 708.
- 64) J.R.Yang, C.Y.Huang and C.S.Chiou: *Mater. Trans. JIM*, **40** (1999), 199.
- 65) J.M.Gregg and H.K.D.H.Bhadeshia: *Acta Metall. Mater.*, **42** (1994), 3321.
- 66) R.A.Ricks, P.R.Howell and G.S.Barritte: *J. Mater. Sci.*, **17** (1982), 732.
- 67) J.M.Dowling, J.M.Corbett and H.W.Kerr: *Metall. Trans. A*, **17A** (1986), 1611.
- 68) 鋼中介在物による組織と材質制御の現状と制御メカニズムの検討, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1995).
- 69) T.Furuhara and T.Maki: *Materia Jpn.*, **39** (2000), 417.
- 70) G.Miyamoto, T.Furuhara and T.Maki: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1172.
- 71) G.Shigesato, M.Sugiyama, S.Aihara and R.Uemori: *CAMP-ISIJ*, **14** (2001), 1173.
- 72) S.Zhang, N.Hattori, M.Enomoto and T.Tarui: *ISIJ Int.*, **36** (1996), 1301.
- 73) G.Shigesato, M.Sugiyama, S.Aihara, R.Uemori and Y.Tomita: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 93.
- 74) T.Furuhara, T.Ogawa and T.Maki: *CAMP-ISIJ*, **6** (1993), 1797.
- 75) T.Ichinose, S.Okaguchi and Y.Mizoguchi: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 533.
- 76) G.Shigesato, M.Sugiyama, R.Uemori and Y.Terada: *CAMP-ISIJ*, **12** (1999), 534.
- 77) G.S.Barritte, R.A.Ricks and P.R.Howell: Quantitative Microanalysis with High Spatial Resolution, The Metals Soc., London, (1981), 112.
- 78) P.L.Harrison: PhD Thesis, University of Southampton, UK, (1982).
- 79) T.-K.Lee, H.J.Kim, B.Y.Kang and S.K.Hwang: *ISIJ Int.*, **40** (2000), 1260.
- 80) N.H.Fletcher: *J. Chem. Phys.*, **29** (1958), 572.
- 81) I.Gutzow: *Contemp. Phys.*, **21** (1980), 121.
- 82) I.Madariaga, I.Gutierrez and H.K.D.H.Bhadeshia: *Metall. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 2187.
- 83) R.A.Farrar and Z.Zhang: *Mater. Sci. Technol.*, **11** (1995), 759.
- 84) M.Nakanishi, Y.Komizo and I.Seta: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **1** (1984), 33.
- 85) Y.Kasamatsu, S.Takashima and T.Hosoya: *Tetsu-to-Hagané*, **65** (1979), 1232.
- 86) I.Rak, V.Gliha and M.Kocak: *Metall. Mater. Trans. A*, **28A** (1997), 199.
- 87) M.Do, S.Endo and K.Osawa: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **17** (1999), 440.
- 88) L.P.Zhang, C.L.Davis and M.Strangwood: *Metal. Mater. Trans. A*, **32A** (2001), 1147.
- 89) C.S.Smith: *Trans. AIME*, **175** (1948), 15.
- 90) M.Nishimori, H.Kawabata and K.Amano: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 554.
- 91) H.Furuya, R.Uemori, Y.Tomita, S.Aihara and Y.Hagiwara: *42nd Mechanical Working and Steel Processing (MWSP) Conf. Proc.*, **38** (2000), 351.
- 92) C.L.Davis and J.E.King: *Mater. Sci. Technol.*, **9** (1993), 8.
- 93) S.Suzuki, K.Bessyo, M.Toyoda and F.Minami: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **13** (1995), 293.
- 94) K.Yokoyama, H.Ishikawa and M.Nagumo: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 740.
- 95) 田中甚吉: 第128回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1989), 79.
- 96) S.Sakaguchi, M.Hirai and N.Nishiyama: *Tetsu-to-Hagané*, **72** (1986), S1158.
- 97) Y.Murakami, S.Suzuki and K.Takahashi: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), 1476.
- 98) M.Nakanishi, N.Katsumoto, Y.Komizo and M.Tanaka: *J. Jpn. Weld. Soc.*, **52** (1983), 125.
- 99) Y.Fukada and Y.Komizo: *Q. J. Jpn. Weld. Soc.*, **10** (1992), 409.
- 100) A.O.Kluken and O.Grong: *Metall. Trans. A*, **20A** (1989), 1335.
- 101) H.Tamehiro and R.Uemori: *CAMP-ISIJ*, **13** (2000), 756.
- 102) M.Nagao, A.Miyamoto and Y.Ashida: *Kobe Steel Eng. Rep.*, **45** (1995), 37.
- 103) 百合岡信孝, 小関敏彦: 第161・162回西山記念技術講座, 日本鉄鋼協会編, 東京, (1996), 243.
- 104) S.Deshimaru, I.Hirai, K.Amano, S.Ueda, T.Uemura and K.Tsubota: *Kawasaki Steel Giho*, **18** (1986), 295.